

(54) COBALT / LUMINATE AND ITS PRODUCTION

(11) 62-265114) (15) 18.11.1987 (19) JP

(21) Appl. No. 61-107659 (22) 13.5.1986

(71) TOYO SODA MFG CO LTD (72) TATSUO OGUSHI (2)

(51) Int. Cl. C01B33/26 C01G 57/00

OBJECT: To produce the title cobalt aluminate having specified particle diameter and highly dispersed in an inorg. compd. consisting essentially of amorphous silica by heating A type zeolite contg. a Co ion at low temp.

CONSTITUTION: A cobalt ion is exchanged with the A type zeolite, and the A type zeolite contg. a Co ion is formed. The cobalt ion-contg. A type zeolite is heated at 350~900°C, or preferably at the low temps. of 400~800°C, for from several hours to several 10hr. Cobalt aluminate having $\leq 500 \text{ \AA}$ means particle diameter can be obtained by the treatment. The formed fine cobalt aluminate particles are dispersed in an inorg. compd. consisting essentially of the SiO_2 contained in the A type zeolite. The cobalt aluminate can be effectively used as a blue pigment or a cobalt catalyst base material.

LEGENDE zu den Bibliographiedaten

(54) Titel der Patentanmeldung

(11) Nummer der JP-A2 Veröffentlichung

(21) Aktenzeichen der JP-Anmeldung

(43) Veröffentlichungstag

(22) Anmeldetag in Japan

(71) Ansönder

(72) Erfinder

(52) Japanische Patentklassifikation

(51) Internationale Patentklassifikation

BEST AVAILABLE COPY

XP-002166090

AN - 1988-002579 [25]

AP - JP19860107659 19860513

CPY - TOYJ

DC - E31 J04

FS - CPI

IC - C01B33/26

MC - E35-V J04-E04

M3 - [01] A313 A427 A940 A980 C108 C730 C801 C802 C803 C804 C805 C807 M411

M720 M903 M904 N104 N514 N515 Q254 Q333 Q423 R036; R06631-P

PA - (TOYJ) TOYO SODA MFG CO LTD

PN - JP62265114 A 19871118 DW198801 005pp

PR - JP19860107659 19860513

XA - C1988-001059

XIC - C01B-033/26

AB - J62265114 Cobalt aluminate average particle size of less than 500

Angstroms contains inorganic cpds. including amorphous silica as its main component.

- In the prodn. A-type zeolite contg. cobalt ion is heat-treated at 350-900 deg. C.
- USE/ADVANTAGE - As its particle size is very small and it is highly dispersed in inorganic cpds. it can be useful as a Co-type catalyst substrate. When the content of the cobalt aluminate in the prod. needs to be raised, the prod. can be treated with caustic soda for eluting amorphous silica component. The cobalt aluminate obtd. in this process is chemically stable and can be used effectively as a blue pigment for cosmetics as well as a colouring additive. Compared with the conventional process, the cobalt aluminate is obtd. at much lower temp.

AW - BLUE PIGMENT COSMETIC

AKW - BLUE PIGMENT COSMETIC

CN - R06631-P

IW - PARTICLE SIZE COBALT ALUMINATE PREPARATION HEAT TREAT TYPE ZEOLITE
CONTAIN COBALT ION USEFUL CATALYST CARRY

IKW - PARTICLE SIZE COBALT ALUMINATE PREPARATION HEAT TREAT TYPE ZEOLITE
CONTAIN COBALT ION USEFUL CATALYST CARRY

NC - 001

OPD - 1986-05-13

ORD - 1987-11-18

PAW - (TOYJ) TOYO SODA MFG CO LTD

TI - Small particle size cobalt aluminate - prepnd. by heat treating A-type zeolite contg. cobalt ions, useful as catalyst carrier etc.

BEST AVAILABLE COPY

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-265114

⑤Int.Cl.
C 01 B 33/26識別記号
厅内整理番号
6750-4G

⑥公開 昭和62年(1987)11月18日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑦発明の名称 アルミニン酸コバルト及びその製造方法

⑧特願 昭61-107659

⑨出願 昭61(1986)5月13日

特許法第30条第1項適用 昭和61年11月25~26日 ゼオライト研究会(他6共催)主催の第1回ゼオライト研究発表会において講演予稿集をもつて発表

⑩発明者 大串 達夫 豊橋市多米中町2丁目26番地の14

⑪発明者 高石 哲男 豊橋市北山町字東浦2番地の1

⑫発明者 梅野 繁 豊橋市三本木町字新東上38番地の8

⑬出願人 東洋曹達工業株式会社 新南陽市大字富田4560番地

明細書

トは青色系顔料またはコバルト系触媒基材として有効に用いられる。

〔従来の技術〕

現在行われているアルミニン酸コバルトの工業的製造方法は、酸化コバルト(II)粉末(CoO)と酸化アルミニウム(Al₂O₃)または水酸化アルミニウム(Al(OH)₃)粉末との化学量論的混合物を調製した後、この混合物重量の1.5倍量の塩化カリウムをさらに添加して均一に混合する。次にこの混合物を耐熱性の容器に入れて約1100℃まで加熱して融解させる。この加熱操作によってアルミニン酸コバルト(CoAl₂O₄)が生成するがこの方法の欠点のひとつは高温を必要とするため、エネルギーコストが高くなることである。また、この操作によって得られる融解物は融剤である塩化カリウムがそのまま残存しているためこれを除去する必要がある。その為には得られた融解物を破碎し、さらに微粉状とした後、大量の温水を用いて洗浄し、塩化カリウムの溶解除去を行う。このような方法によって得られたアルミニン酸コバルトはほと

1. 発明の名称

アルミニン酸コバルト及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 無定形シリカを主成分とする無機化合物を含有する平均粒子径500Å以下のアルミニン酸コバルト。
- (2) コバルトイオンを含むA型ゼオライトを350~900℃の温度で加熱処理することを特徴とする無定形シリカを主成分とする無機化合物含有の平均粒子径500Å以下のアルミニン酸コバルトの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は微小粒径アルミニン酸コバルトに関するものであり、特に本発明によるアルミニン酸コバル

んど不純物を含まない状態で得られるが、その粒子径は粉碎の程度、方法及び粉碎機の種類等によって左右されるので、小さくすることには限界があり、小さくてもミクロンオーダーの粉末である。アルミニン酸コバルトを青色系顔料として用いる場合には、このような大きさでも使用しうるが、コバルト系触媒基材として用いるには、粒子径が大き過ぎる為に使用することはできない。

このように現在行われているアルミニン酸コバルトの製造方法はエネルギーコストが高いばかりでなく、反応後の粉碎、洗浄、乾燥等繁雑な操作を伴うばかりでなく生成物の粒子が大きい為にその用途が限定されているのが実状である。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながらアルミニン酸コバルトの合理的かつ経済的製造法は未だ開発されていないのが実状である。すなわち簡便な手法でかつ多くの用途に供することが出来る粒子径の小さいアルミニン酸コバルトの製造方法の開発が技術的課題である。

る為、また後段の操作における、熱処理温度を低減させる為に、まず最初に二価金属イオンで交換を行うことが好ましい。すなわち二価金属イオンで交換を行った後、コバルトイオン交換を行った方が同一条件下であってもコバルトイオン交換率が高くなり、さらにA型ゼオライト中の交換イオン種がコバルトイオンと二価金属イオンの組合せの方がコバルトイオンとナトリウムイオンの組合せの場合よりもより低温下でA型ゼオライトの結晶が崩壊してアルミニン酸コバルトが生成するからである。二価金属イオンとしてはカルシウム、マグネシウム、ストロンチウム、バリウム、マンガニン、錫、亜鉛等の二価イオンであり、カルシウムイオンが好適に用いられる。以下カルシウムイオンの例について説明する。A型ゼオライトへのカルシウムイオン交換は塩化カルシウム等の可溶性塩の水溶液中にA型ゼオライト粉末を入れ、加温下で搅拌する通常の方法によって達成することが出来る。水溶液中のカルシウム塩濃度は、処理量、交換率等を考慮し、溶解度の範囲内で適切な濃度

[問題点を解決する為の手段]

上記の技術的課題を解決する為に、本発明者等は試験検討を重ねた結果、A型ゼオライト($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{12}$)のコバルトイオン交換体を利用する巧みな方法を見い出し、本発明に至った。本発明の方法によれば、コバルトイオンを含むA型ゼオライトを、従来の製造温度に比べてはるかに低い350~900℃の範囲で加熱処理することによって、無定形シリカを主成分とする無機化合物中に高度に分散した500Å以下の平均粒子径のアルミニン酸コバルトを得ることが出来る。

以下本発明をさらに詳細に説明する。

本発明に用いられるA型ゼオライトはその粒子径、形状はいかなるものでもよい。例えば吸着剤用に合成された粉末、洗剤ビルダー用として合成された粉末またはA型ゼオライト成形体などである。

A型ゼオライトにイオン交換法によってコバルトイオンを交換することは本発明の製造方法において必須条件であるが、コバルトイオン交換量を多くす

が設定される。イオン交換後水洗を行ってカルシウムイオン交換A型ゼオライトを得るがカルシウムイオン交換率は高い方が好ましい。

次いでコバルトイオン交換を行うが、その方法はカルシウムイオン交換方法に準じて、塩化コバルト等の可溶性塩の水溶液を用いて行われる。コバルトイオン交換率の高い方が最終生成物中のアルミニン酸コバルト含有率も高くなる。また、ここでコバルトイオン交換率を変えることにより、最終生成物の青色系顔料としての色調の調整が可能である。すなわち、コバルトイオン交換率が高い程、青色系顔料としての色は濃厚となる。

前記したイオン交換方法はカルシウムイオンとコバルトイオンを順次交換する方法であるが、カルシウムイオンとコバルトイオンが共存する水溶液を用いて一度に両イオンを交換する方法を採用することも出来る。

イオン交換終了後、洗浄、乾燥を行って、コバルトイオンを含有するA型ゼオライトを得る。

次にコバルトイオン含有A型ゼオライトを加熱

処理してアルミニン酸コバルトを生成させる。その処理温度は、従来の他の方法ほど高くする必要がないが、あまり低すぎると反応が進まないので、350～900℃での範囲がよく、好ましくは400～800℃の範囲である。前記した如く従来法に比べてはるかに低い温度で生成させる事が可能である。また高温で処理する程青色系の色調が濃厚となるので、同じコバルトイオン交換率のものを用いて色調の異なる青色系顔料を調製できることも本発明の特徴の一つである。また処理時間は数時間から数10時間の範囲である。加熱処理操作を行う雰囲気は真空下または不活性ガス中で行われる。酸素ガスが存在すると酸化反応も同時に起こり、アルミニン酸コバルトが効率よく得られないからである。

このような方法によって得られるアルミニン酸コバルトの平均粒子径は非常に小さく500Å以下るものであり、また処理温度を低くした場合には、200Å以下のものを調製することも可能である。この微細なアルミニン酸コバルト粒子はA型ゼオラ

イト中に含有されるSiO₂を主成分とする無機化合物中の分散した形で生成する。すなわち加熱処理によって、A型ゼオライトの結晶構造は、ほとんど破壊されることとなる。結晶構造の破壊は、コバルト及び二価金属イオンの交換率が高い程、低い処理温度で進行する。

加熱処理後冷却することによってアルミニン酸コバルトを得るが、粉末を加熱処理した場合は粉末が凝集体となり易いので、この場合は必要に応じて凝集体を解碎する。

[作用及び効果]

A型ゼオライトにイオン交換したコバルトイオンはA型ゼオライト中のイオン交換サイトに個々に存在しているので高度に分散している。これを加熱処理するとA型ゼオライトの結晶構造が破壊されると同時にコバルトイオンの近傍に存在するアルミニウムがゼオライト中の骨格酸素を伴って反応してアルミニン酸コバルトが生成する。加熱処理前には各コバルトイオンが高度に分散した状態で存在している事が反応後のアルミニン酸コバルト

の粒子径を非常に微細化ならしめているものと考えられる。このようにして生成したアルミニン酸コバルト結晶の平均粒子径は500Å以下である為、粉末X線回折法によってその存在を確認することは困難であるが、電子線回折法によりその面間隔(d値)を測定することによって確認することが出来る。アルミニン酸コバルトの面間隔を第1表に示す。

第1表

hkl	d/nm
220	0.2864
311	0.2443
400	0.2026
331	0.18608
422	0.16541
511	0.15602
440	0.14324
531	0.13716
620	0.12821
533	0.12360
642	0.10826

また生成するアルミニン酸コバルトの平均粒子径は次の如く算出することが出来る。

A型ゼオライト中の交換可能な陽イオンを全て

コバルトイオンに交換したものを加熱処理してアルミニン酸コバルトを生成させた場合は、下式の通り反応が進行する。



従って分解生成物中のそれぞれの成分は

$$\text{CoAl}_2\text{O}_4 = 59.5 \text{ wt\%}$$

$$\text{SiO}_2 = 40.5 \text{ "}$$

である。生成物中のアルミニン酸コバルト及び無定形 SiO_2 が共に一辺 2 cm の立方体として生成すると仮定すると下記の式が成立し、これによつてますなわち、アルミニン酸コバルトの粒子径が求まる。

$$6\text{M}_1\text{I}^2 + 6\text{N}_1\text{I}^2 = S \quad (1)$$

$$\text{N}_1 d_1 \text{I}^3 = 0.595 \quad (2)$$

$$\text{N}_2 d_2 \text{I}^3 = 0.405 \quad (3)$$

上式において $\text{M}_1 = \text{CoAl}_2\text{O}_4$ の立方体の数 (/g)

$$\text{N}_2 = \text{無定形 } \text{SiO}_2 \text{ の立方体の数 (/g)}$$

$$d_1 = \text{CoAl}_2\text{O}_4 \text{ の密度 (} 4.4 \text{ g/cm}^3 \text{)}$$

$$d_2 = \text{無定形 } \text{SiO}_2 \text{ の密度 (} 2.2 \text{ g/cm}^3 \text{)}$$

$$S = \text{生成物の比表面積 (} \text{cm}^2/\text{g} \text{)}$$

また A 型ゼオライト中の陽イオンがコバルトイオ

ンの色添加剤として有効に利用出来る。またその粒子径が非常に小さく、かつ高度に分散していることを利用してコバルト系触媒基材としても利用出来る。

また本発明の方法によれば従来法に比べてはるかに低い温度でアルミニン酸コバルトを得ることが出来るのでその経済的効果は大きい。

以下実施例においてさらに詳細に説明する。

【実施例】

実施例 1

ナトリウム A 型ゼオライトを 1 N 塩化カルシウム水溶液に入れ、80°C でカルシウムイオン交換を行った。得られたゼオライトのカルシウムイオン交換率はほぼ 100% であった。このカルシウム A 型ゼオライトを 0.2 N 塩化コバルト水溶液に入れ、80°C でイオン交換を行った。コバルトイオン交換率は 91% であった。この A 型ゼオライトを 10^{-4} Pa 以下の真空中 400°C で 12 時間加熱したところアルミニン酸コバルトに特有の青色を呈した粉末が得られ、水中に入れてもその色

のみでなく、ナトリウムイオンまたはカルシウムイオンが存在する場合または A 型ゼオライト結晶相が加熱処理後も残存している場合は、各イオンの交換率、各生成物の密度及び A 型ゼオライトの残存率を考慮することにより、上記と同様の計算式を用いてアルミニン酸コバルトの粒子径を算出することが出来る。

本発明の方法で得られるアルミニン酸コバルトは、その平均粒子径が 500 \AA 以下であり、また無定形シリカを主成分とする無機化合物の中に高度に分散して存在していることが特徴であり、青色系顔料として用いる場合には、コバルトイオン交換率と熱処理温度を組み合わせることによって、その色調を調整できることも大きな特徴である。また生成物中のアルミニン酸コバルト含有率をより高めるにはアルカリ性水溶液例えば苛性ソーダ水溶液中に生成物を入れて加温し、無定形シリカ成分を溶出させることによって可能である。このようにして得られるアルミニン酸コバルトは、化学的に安定であることから、青色系顔料特に化粧品及

は変色することがなかった。また X 線回折図を測定しても A 型ゼオライトの結晶は全く認められなかった。電子線回折により求めたコバルト含有化合物の面間隔は第 2 表に示した通りであり第 1 表に示した値とほぼ同一の面間隔値を有することが確認された。また表面積測定法によって求めたアルミニン酸コバルトの平均粒子径は 132 \AA であった。

第 2 表

hkl	d/nm
2 2 0	0.286
3 1 1	0.245
4 0 0	0.203
3 3 1	0.186
4 2 2	0.165
5 1 1	0.155
4 4 0	0.143
5 3 1	-
6 2 0	0.128

実施例2

実施例1で得られた生成物をさらに 10^{-4} Pa以下の真空中、800℃で5時間加熱して得られたものはさらに鮮かな青色を呈しており、アルミニン酸コバルトの粒子径は 350 \AA であった。

実施例3

実施例1で調整したCa交換A型ゼオライトを0.2N塩化コバルト水溶液を用いてイオン交換を行い、コバルトイオン交換率67%のゼオライトを得た。このゼオライトを実施例1と同様の方法で10時間加熱して青色粉末を得た。粉末X線回折図測定の結果、加熱処理前の65%の未分解のA型ゼオライト相が認められたものの、電子線回折によって第1表に示した値とほぼ同等のd値を有するアルミニン酸コバルトの存在が確認された。またその平均粒子径は 109 \AA であった。

実施例4、5

実施例1で調整したCa交換A型ゼオライトを

0.02N塩化コバルト水溶液中に入れてコバルトイオン交換率がそれぞれ68%と43%のゼオライトを得た。これらのゼオライトを実施例1と同様の方法で10時間加熱して青色粉末を得た。X線回折図を測定した結果、A型ゼオライトの残存率はそれぞれ加熱処理前の30%、80%であった。生成したアルミニン酸コバルトの平均粒子径はそれぞれ 97 \AA 及び 95 \AA であった。

実施例6

実施例4で得られたコバルトイオン交換率68%のA型ゼオライトを空気流中800℃で5時間加熱して青色粉末を得た。X線回折図を測定した結果、A型ゼオライトは全く認められなかった。生成したアルミニン酸コバルトの平均粒子径は 320 \AA であった。

特許出願人 東洋曹達工業株式会社